

Beispielsweise werden 4,0 ml (0,1 mol) HCN bei 5–10 °C in 30 ml Benzol gelöst. Man setzt 0,7 ml (0,005 mol) Triäthylamin zu, sättigt die Lösung mit H₂S in einer Bombe, 13–17 atm, und schüttelt 16 Std. bei 20 °C. Der Thioformamidgehalt der Lösung wurde nach Entfernung des Benzols UV-spektroskopisch bestimmt [λ_{max} (CH₃OH) = 263 nm (ϵ = 12500)]. Wir erhielten beim obigen Beispiel 50% Ausbeute; mit 0,1 mol Triäthylamin steigt sie auf 70%.

Beim einstündigen Rückflußkochen der benzolischen Lösung mit 10 ml (0,12 mol) Chloraceton (nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch teilweises Verdampfen im Vakuum) entsteht 4-Methylthiazol in 53-proz. Ausbeute.

Thioformamid kann bei der Reaktion von 0,1 mol Cyanwasserstoff und überschüssigem Schwefelwasserstoff in Gegenwart von 0,1 mol Ammoniak in Methanol mit 40% Ausbeute isoliert und mit 85% Ausbeute in 4-Methylthiazol überführt werden.

Eingegangen am 28. Februar 1969 [Z 951]

[*] Dr. R. Tull und Dr. L. M. Weinstock
Merck Sharp & Dohme Research Laboratories
Rahway, N.J. 07065 (USA)

[1] R. Willstätter u. T. Wirth, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1908 (1909).

[2] Zusammenfassung: E. E. Reid: Organic Chemistry of Bivalent Sulfur. Chemical Publishing Co., New York 1962, Bd. 4, S. 45.

[3] A. R. Todd, F. Bergel, Karimullah u. R. Keller, J. chem. Soc. (London) 1937, 361.

[4] Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1952, 4. Aufl., Bd. VIII, S. 477.

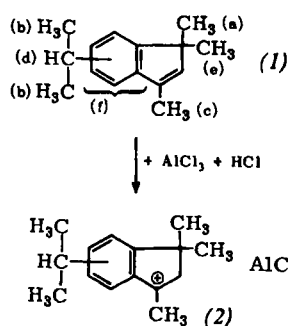
[5] O. Wallach, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 902 (1874); G. Helling, ibid. 36, 3546 (1903).

[6] Aus KCN und H₂S entsteht in wäßriger Lösung 5-Aminothiazol-2-thiocarbonsäureamid [5] (Chrysean). Wir konnten den Strukturvorschlag NMR-spektroskopisch bestätigen.

1,1,3-Trimethylisopropylindenium-tetrachloroaluminat

Von M. Strohmeyer, K. H. Hiller und K. Witte^[*]

Bei der Propylierung eines technischen Aromatengemisches in Gegenwart von AlCl₃/HCl erhielten wir 1,1,3-Trimethylisopropylinden (1)^[1], das mit AlCl₃ und HCl 1,1,3-Trimethylisopropylindenium-tetrachloroaluminat (2) bildet.



Die Konstitutionsbestimmung von (1) und (2) stützt sich im wesentlichen auf das NMR-Spektrum, nach welchem aber die Stellung der Isopropylgruppe nicht festgelegt werden kann [(1): δ = 1,60 (H_a), S; 1,60 (H_b), D (J_{bd} = 7 Hz); 2,35 (H_c), D (J_{ce} = 1,4 Hz); 3,25 (H_d), Sept.; 6,22 (H_e), Q; 7,42 ppm (H_f), S; (2): δ = 2,10 (H_a), S; 1,97 (H_b), D; 3,96 (H_c), S; \approx 3,8 (H_d), M; 4,42 (H_e), S; 8,42 (H_f), M; 9,13 ppm (H_i), D (J_{vic} = 9 Hz), TMS als externer Standard]. Bei der Chromsäureoxidation von (1) erhält man jedoch u.a. Terephthalsäure^[2], was voraussetzt, daß (1) in *p*-Stellung (d.h. an C-5 oder C-6) substituiert ist.

Die Umsetzung von Inden mit AlCl₃ und HCl führt nicht zu einem definierten Komplex, sondern nur zu Polymeren. Dies wird – unter der Annahme, daß die Isopropylgruppe in (2)

die 6-Stellung einnimmt – vor allem darauf zurückgeführt, daß die positive Ladung in den beiden wichtigsten Grenzformen an tertiären C-Atomen lokalisiert ist, während ein Indeniumion an den entsprechenden Stellen sekundäre C-Atome aufweist. Darüberhinaus können die Substituenten positive Ladungsanteile übernehmen.

Der Komplex (2) ist äußerst beständig und zeigt interessante Eigenschaften als Friedel-Crafts-Katalysator. Wir haben die Umalkylierung und die Isopropylierung in Gegenwart von AlCl₃/HCl sowie von (2) bei 25 °C untersucht. Für die Umalkylierung wurde 99-proz. 1,2,4-Triisopropylbenzol verwendet, das mit Benzol (Molverhältnis 1:2) hauptsächlich zu Cumol, *m*- und *p*-Diisopropylbenzol sowie 1,3,5-Triisopropylbenzol disproportioniert. Die Konzentration an freiem und in (2) enthaltenem AlCl₃ betrug 0,75%. Der Komplex (2) zeigte im Gegensatz zu AlCl₃/HCl, die das 1,2,4-Triisopropylbenzol schon nach einer Stunde zum Verschwinden brachten, praktisch keine Umalkylierungseigenschaften.

Tabelle 1. Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Isopropylierung.

| | 1 | 2 | | 3 | 4 |
|--------------|-------------------|-----------------|--|-------------------|----------------|
| Aromat | Toluol 325 g | Toluol 325 g | | Cumol 239 g | Cumol 239 g |
| Katalysator | AlCl ₃ | (2) | | AlCl ₃ | (2) |
| [a] | 2,4 g | 6,6 g | | 1,8 g | 4,85 g |
| Propen (l/h) | 14 | 14 | | 11 | 11 |
| n [b] | 0,28 | 0,27 | | 1,28 | 1,26 |

Zusammensetzung des Propylierungsgemisches (%)

| | | | | | |
|--------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| Propen | 0,52 | 0,59 | Propen | 0,41 | 0,57 |
| ? | 0,08 | 0,11 | 2-Methyl- | — | 0,20 |
| | | | pentan | | |
| Toluol | 65,99 | 67,63 | Benzol | 1,02 | — |
| | 0,72 | 0,68 | Cumol | 64,92 | 73,12 |
| | 10,94 | 4,82 | | 14,78 | 5,58 |
| | 10,50 | 7,75 | | 14,02 | 9,18 |
| | 5,10 | 10,69 | | 0,24 | 2,82 |
| | Spur | 0,79 | | 4,66 | 2,43 |
| | 3,81 | 2,47 | | 0,25 | 3,39 |
| | 1,34 | 2,24 | | — | 2,71 |
| | 0,97 | 0,70 | | | |
| ? | — | 0,22 | | | |
| | — | 0,75 | | | |
| | — | 0,56 | | | |

Isomerenverteilung %

| der Cymolfraction | | | der Diisopropylbenzolfraction | | |
|-------------------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|
| <i>o</i> - | 19,22 | 45,96 | <i>o</i> - | 0,82 | 16,04 |
| <i>m</i> - | 41,22 | 20,72 | <i>m</i> - | 50,89 | 31,74 |
| <i>p</i> - | 39,56 | 33,32 | <i>p</i> - | 48,27 | 52,21 |
| <i>p/m</i> | 0,96 | 1,61 | <i>p/m</i> | 0,95 | 1,64 |

[a] Das entspricht 0,75% AlCl₃, bezogen auf den Aromaten.

[b] n = Propylierungsgrad = Isopropylgruppen/Benzolkerne.

Bei der Isopropylierung von Toluol und Cumol unter Normalbedingungen (Tabelle 1) unterscheidet sich die Isomerenverteilung des Hauptproduktes bei den beiden Katalysatorsystemen sehr stark. Bei den Versuchen 1 und 3 sowie 2 und 4 stimmen dagegen die *para*:-*meta*-Verhältnisse sehr gut überein.

Bemerkenswert ist ferner, daß wir bei Propylierungsgraden von 0,27 bzw. 1,26 mit keinem anderen Katalysatorsystem wesentlich höhere *p*-Diisopropylbenzol- bzw. *o*-Cymol-Werte erhalten konnten. Die Ergebnisse zeigen, daß (2) aufgrund seiner geringeren Acidität ein schwächerer Isomerisierungs-Katalysator als AlCl_3/HCl ist.

1,1,3-Trimethylisopropylindium-tetrachloroaluminat (2)

In 215 Gew.-Teile eines technischen Aromatengemisches (Benzol 8, Cumol 78, *m*-Diisopropylbenzol 8, *p*-Diisopropylbenzol 4, Triisopropylbenzol 2 Gew.-%) leitet man bei 50 bis 70 °C in Gegenwart von 0,5 Gew.-Teilen AlCl_3 8 Gew.-Teile Propen und 30 Volumteile HCl ein. 200 g der unteren Phase des Reaktionsgemisches werden mit Wasser zersetzt; aus dem organischen Anteil wird die unterhalb 240 °C siedende Fraktion abdestilliert. Der Rückstand wird auf 0 °C abgekühlt, die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und in 120 g Methanol in der Wärme gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich 52 g (1) vom Fp = 50–51 °C ab. – 60 g (0,3 mol) (1) werden in 250 g Hexan gelöst. Man leitet etwa 15 l HCl /Std. ein und gibt unter starkem Rühren innerhalb von 75 min langsam 40 g (0,3 mol) sublimiertes AlCl_3 zu. Das Reaktionsgemisch wird durch Kühlung bei 35–40 °C gehalten. Nach der Reaktion kristallisieren 109 g (88%) dunkelgelbes (2) vom Fp = 78–80 °C aus.

Eingegangen am 2. Januar und 3. Februar 1969 [Z 953]

[*] Dr. M. Strohmeyer, Dr. K. H. Hiller und Dr. K. Witte
Badische Anilin- und Soda-Fabrik
67 Ludwigshafen

[1] M. Strohmeyer, K. H. Hiller u. H. Scholz, Dt. Pat.-Anm. B 89216 IV/b/12 o (1966), BASF.

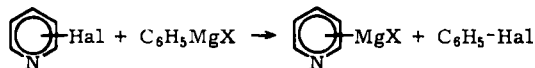
[2] W. Huber, persönliche Mitteilung.

Neue Methode zur Darstellung von Organomagnesium-Verbindungen des Pyridins^[1]

Von H. H. Paradies und M. Görbing^[*]

Pyridylmagnesiumverbindungen werden in bekannter Weise unter gleichzeitiger Zugabe von Äthylbromid und Halogenpyridin zu Magnesium dargestellt^[2]; sie reagieren analog wie Grignard-Verbindungen^[3,4].

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus und der Struktur^[5] dieser Verbindungsklasse setzten wir Halogenderivate des Pyridins mit Phenylmagnesiumbromid oder -jodid in wasserfreien polaren Lösungsmitteln um.



Es läuft weder bei 2-Brompyridin ein normaler Additions-Eliminierungs-Mechanismus^[6,7] ab, noch im Falle 3-Halogenpyridin ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus^[7,8]. Gaschromatographisch wurden nach Hydrolyse der in hohen Ausbeuten entstehenden Pyridylmagnesium-bromide bzw. -jodide weder 2-Phenylpyridin noch 3- oder 4-Phenylpyridin gefunden. Entscheidend für den Reaktionsablauf des neuen Darstellungsverfahrens ist, daß die Produkte unlöslich in den organischen Solventien anfallen.

Typische Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-Pyridylmagnesiumbromid:

2 mmol 3-Chlorpyridin werden in 30 ml wasserfreiem Äther (THF) unter nachgereinigtem N_2 gelöst. Innerhalb von 10 min läßt man eine ätherische (oder THF-) Lösung von 10 ml

Phenylmagnesiumbromid (40-proz.) zutropfen. Die Reaktion setzt sofort ein und ist nach 15 min beendet. Das feinkristalline Produkt wird auf einer Glasfritte (1 G 2) gesammelt, im N_2 -Strom über CaCl_2 getrocknet und unter N_2 aufbewahrt. Entsprechende Reaktionen mit Phenylmagnesiumjodid geben nicht so gute Ausbeuten:

| Hal-C ₅ H ₄ N | Ausbeute (%) [9] | | Lösungsmittel | |
|-------------------------------------|------------------|----|---------------|------------|
| | X = Br | J | X = Br | J |
| 2-Cl- | 85 | 60 | Äther | |
| 3-Cl- | 80 | 60 | Äther | |
| 4-Cl- | 63 | 40 | THF | |
| 2-Br- | 90 | 60 | THF | THF, Äther |
| 3-Br- | 95 | 60 | THF | THF, Äther |
| 4-Br- | 70 | 31 | THF | |

Die weißen, kristallinen Pyridylmagnesium-bromide und -jodide sind geruchlos im Gegensatz zu den nach^[3] dargestellten Produkten. Sie schmelzen bis 350 °C nicht und sind in wasserfreien Lösungsmitteln unlöslich. Mit Benzaldehyd setzen sie sich um zu den entsprechenden sekundären Alkoholen, die durch ihren Schmelzpunkt charakterisiert wurden. Die d-Werte aus Guinier-Aufnahmen sowie die Analysenergebnisse zeigen eindeutig, daß die nach dem Verfahren von Proost und Wibaut^[4] und nach dem hier beschriebenen Verfahren dargestellten Verbindungen identisch sind.

Eingegangen am 8. Januar 1969 [Z 955]

[*] Dr. H. H. Paradies^[**]
Biochemisches Laboratorium des Institutes für Humangenetik der Universität Münster
Maren Görbing
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 9

[**] Neue Adresse: Medical Research Council
Laboratory of Molecular Biology
Hills Road
Cambridge (England)

1. Mitteilung über Organomagnesium-Verbindungen des Pyridins.
2. S. A. Harris, Iowa State Coll. J. Sci. 6, 425 (1932); Chem. Abstr. 27, 279 (1933).
3. J. Overhoff u. W. Proost, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57, 7 (1938).
4. W. Proost u. J. P. Wibaut, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 971 (1940).
5. Zur Röntgenstrukturanalyse werden Einkristalle gezüchtet.
6. Th. Kauffmann, Angew. Chem. 77, 557 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 543 (1965).
7. Th. Kauffmann, A. Risberg, J. Schulz u. R. Weber, Tetrahedron Letters 1964, 3563.
8. R. Huisgen u. J. Sauer, Angew. Chem. 72, 91 (1960).
9. Zur Bestimmung der Ausbeute s. A. F. Clifford u. R. R. Olson, Analytic. Chem. 33, 544 (1960).

Untersuchung der Superadditivität beim photographischen Entwicklungsprozeß mit Hilfe von Strom-Spannungs-Kurven an der Silberelektrode

Von M. Brezina, W. Jaenicke und H. Raithe^[*]

Mischungen bestimmter Entwicklersubstanzen bewirken höhere Entwicklungsgeschwindigkeit als die reinen Komponenten (bezogen auf gleiche Gesamtanzahl). Dieses als Superadditivität bezeichnete Phänomen wurde bisher anhand von Messungen des Zeitverlaufs der photographischen Schwärzung untersucht; eine vollkommene Erklärung steht noch aus.

Da der Effekt auch bei physikalischer Entwicklung von Silberkeimen auftritt, für die die Elektrodentheorie der photographischen Entwicklung gesichert ist^[1], sollte er auch mit elektrochemischen Methoden zu untersuchen sein. Wir haben die Systeme Hydrochinon / 1-Phenyl-3-pyrazolidon (Phen-